

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年11月 6日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第330283号

出 願 人

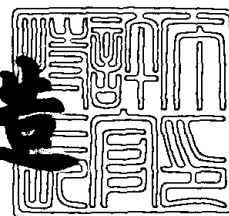
Applicant(s):

三菱化学株式会社

2001年 5月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3041892

【書類名】 特許願

【整理番号】 J02401

【提出日】 平成10年11月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 2/00

【発明の名称】 吸水性複合体およびその製造方法

【請求項の数】 16

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社四日市
事業所内

 【氏名】 土屋 裕義

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社四日市
事業所内

 【氏名】 加藤 浩二

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社四日市
事業所内

 【氏名】 伊藤 喜一

【特許出願人】

 【識別番号】 000005968

 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

 【代表者】 三浦 昭

【代理人】

 【識別番号】 100068065

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 長谷川 一

 【電話番号】 03-3893-5411

【代理人】

【識別番号】 100077436

【弁理士】

【氏名又は名称】 松田 寿美子

【電話番号】 03-3893-5411

【代理人】

【識別番号】 100077078

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 久美

【電話番号】 03-3893-5411

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸水性複合体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維質基材に吸水性ポリマー粒子が担持された吸水性複合体であって、該粒子の少なくとも一部は、ほぼその粒子形状を維持しつつ粒子同士が互いに結着した凝集粒状体を構成し、且つ凝集粒状体の構成粒子の一部は繊維質基材に付着していないことを特徴とする吸水性複合体。

【請求項 2】 凝集粒状体を構成する吸水性ポリマー粒子の比率は、吸水性ポリマー粒子の 30（重量）%以上である請求項 1 記載の吸水性複合体。

【請求項 3】 凝集粒状体を構成する吸水性ポリマー粒子の比率は、吸水性ポリマー粒子の 50（重量）%以上である請求項 1 記載の吸水性複合体。

【請求項 4】 凝集粒状体を構成する吸水性ポリマー粒子の比率は、吸水性ポリマー粒子の 80（重量）%以上である請求項 1 記載の吸水性複合体。

【請求項 5】 吸水性ポリマー粒子の凝集粒状体が、エチレン性不飽和モノマー水溶液のレドックス系重合開始剤による液滴状での重合で形成されたものである請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の吸水性複合体。

【請求項 6】 吸水性ポリマー粒子から構成される凝集粒状体の粒子径が、100～3,000 μm の大きさである請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の吸水性複合体。

【請求項 7】 吸水性ポリマーの凝集粒状体の構成粒子の平均粒子径は、50～1,000 μm の範囲内である請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の吸水性複合体。

【請求項 8】 繊維質基材が、合成繊維、天然繊維、半合成繊維及び無機繊維のいずれか 1 種又は 2 種以上からなるものである請求項 1～7 のいずれか 1 項記載の吸水性複合体。

【請求項 9】

吸水性ポリマーを与える重合性モノマー水溶液のレドックス系重合開始剤により重合開始した重合反応中の混合物を、気相中で液滴を形成させ、該液滴同士を気相中及び／又は繊維質基材上で、ほぼその形状を維持しつつ互いに結着した凝

集粒状体となし、気相中で形成した凝集粒状体は該繊維質基材に担持させた後、該凝集粒状体の重合を繊維質基材上で完了させ凝集粒状体を繊維質基材に固定化することを特徴とする吸水性複合体の製造方法。

【請求項 10】 該凝集粒状体を生成する重合反応中の混合物からなる液滴の重合性モノマーの重合率が 3～97%である請求項 9 に記載の吸水性複合体の製造方法。

【請求項 11】 重合反応中の混合物からなる液滴は、以下の第 1 液と第 2 液とを気相中で混合することにより形成することよりなる請求項 9 又は 10 に記載の吸水性複合体の製造方法。

第 1 液：レドックス系重合開始剤を構成する酸化剤および還元剤のいずれか一方を含む重合性モノマー水溶液からなる液、

第 2 液：第 1 液中に含有される酸化剤もしくは還元剤のいずれか一方に対応する酸化剤もしくは還元剤の他方と重合性モノマーを含む水溶液からなる液。

【請求項 12】 重合反応中の混合物からなる液滴は、第 1 液と第 2 液とを気相中、液柱状態で衝突混合することにより形成することよりなる請求項 11 に記載の吸水性複合体の製造方法。

【請求項 13】 重合性モノマーが脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩を主成分とするものである請求項 9～12 のいずれか一項記載の吸水性複合体の製造方法。

【請求項 14】 重合性モノマーが、カルボキシル基の 20 モル%以上がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に中和されてなるアクリル酸を主成分とする請求項 9～13 のいずれか一項記載の吸水性複合体の製造方法。

【請求項 15】 レドックス系重合開始剤を構成する酸化剤が過酸化水素であり、還元剤が L-アスコルビン酸または L-アスコルビン酸アルカリ金属塩である請求項 9～14 のいずれか一項記載の吸水性複合体の製造方法。

【請求項 16】 繊維質基材が、合成繊維、天然繊維、半合成繊維及び無機繊維のいずれか 1 種又は 2 種以上からなるものである請求項 9～15 のいずれか一項記載の吸水性複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繊維質基材に吸水性ポリマー粒子が凝集粒状体として固定化された吸水性複合体及びその製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、繊維質基材に吸水性ポリマー粒子からなる凝集粒状体が安定性良く固定化され、吸水性、吸水速度はもちろんのこと吸水後の膨潤ゲルの固定性にも優れている吸水性複合体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

従来、紙、パルプ、不織布、スポンジ状ウレタン樹脂等は、その吸水性を利用し保水剤として生理用ナプキン、紙おむつ等を始めとする各種の衛生用品及び各種の農業用資材分野に使用されてきた。しかし、これらの吸水性材料はその吸水量が自重の10～50倍程度に過ぎないので、多量の水を吸水又は保持させるためには多量の材料が必要であって、著しく嵩高になるばかりでなく、また、吸水した材料を加圧すると、簡単に水分を放出してしまう等の欠点があった。

【0003】

この種の吸水材料の上記欠点を改善することを目的として、近年、高吸水性の種々の高分子材料が提案されている。例えば、澱粉のグラフト重合体（特公昭53-46199号公報等）、セルロース変性体（特開昭50-80376号公報等）、水溶性高分子の架橋物（特公昭43-23462号公報等）、自己架橋型アクリル酸アルカリ金属塩ポリマー（特公昭54-30710号公報等）等が提案されている。

【0004】

しかしながら、これらの吸水性高分子材料は、その吸水性能はかなり高いレベルを有するものであるが、その殆どが粉末状として得られるために、例えば、生理用ナプキン、紙おむつ等の衛生材料として使用するためにはティッシュ、不織布、綿等の基材上に吸水性ポリマーを均一に分散させる必要がある。しかし、公知のこの様な方法で分散させた吸水性ポリマー粉末は、繊維質基材上に安定性良

く固定することが困難であって、均一に分散させた後でも一部局所に集合化することが多く、また、吸水後の膨潤ゲルも安定性良く繊維質基材上に固定されずに繊維質基材から容易に移動してしまう欠点があった。

更に、上記の様な粉末状ポリマーを繊維質基材に均一に分散させて吸収体を得る方法では、繊維質基材上からポリマー粉末が漏れやすいばかりか、粉末の取り扱いに伴う煩雑さ、並びに、均一な分散を効率良く行う上でのプロセス上の問題等により、コスト的にも極めて割高とならざるをえない。

【0005】

これらの問題を解決する方法として、例えばバインダーによりポリマー粉末を繊維質基材上に固定する方法、或いはポリアクリル酸金属塩水溶液を基材上にコーティングした後、加熱乾燥工程で架橋を導入する方法等が知られているが、前者はバインダーを用いることによる工程の煩雑さ、後者は吸水性能が十分に発現し難い等の欠点がある。

また、成形した繊維質基体にアクリル酸系モノマー水溶液を予め決めた模様状に施した複合体を製造し、これに電磁放射線又は微粒子性イオン化放射線を照射することにより、アクリル酸系モノマーを水膨潤性ポリマーに転化させて吸水性複合体を製造する方法が報告されている（特公平3-67712号公報）。

【0006】

この方法によれば、上記の粉体を取り扱う上での均一な分散化及び繊維質基材上への安定した固定化の点ではかなりの改良が見られるものの、アクリル酸系モノマーを吸水性ポリマーに転化するに当たって、電磁放射線又は微粒子性イオン化放射線を使用するために、吸水性ポリマーの自己架橋化反応が極めて進みやすく、その結果、吸水体としての性能、特に吸水能が著しく小さくなり、通常、前記粉末状高吸水性ポリマーを使用した場合に比較して吸水能が半分以下となってしまう欠点がある。特に、重合性に富むアクリル酸系モノマー水溶液を繊維質基材自体が吸収してしまうため、重合後の複合体は板状の極めて硬いものとなり、実際上の使用に当たって板状物質を破砕して用いなければならなくなるし、また吸水性ポリマーが膨潤する際に繊維質基材の膨潤阻害効果等が生じて、吸収能、特に吸水能が著しく小さいものとなってしまう。

【0007】

更に、繊維質基材と吸水性ポリマーからなり、その吸水性ポリマーの一部が基材を略球状に包み込み、かつ不連続に付着した吸収物品が提案されている（特公平5-58030号公報）。しかし、このものは上記従来品よりも一部の吸水特性は改良されているが、吸水物品であるにも拘わらず繊維質基材として親水性繊維が不適当とされ、また吸水性ポリマーの吸水膨潤後の付着性が弱く脱落し易い問題点がある。

【0008】

本出願人は、先にアクリル酸系重合性モノマー水溶液をレドックス系開始剤で重合開始させた重合進行中の混合液からなる液滴を繊維質基材に担持させて重合させることにより得られる、吸水性及び吸水速度に優れ、高吸水性ポリマー粒子が繊維質基材上に安定性良く固定化された吸水性複合体を提案した（特開平9-67403号公報）が、製品用途によってはより高性能化されたものが求められている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記従来技術の欠点を改良し、吸水性に優れ、吸水速度が大きく、高吸水性ポリマーの大部分が繊維質基材上に安定性良く固定されており、しかも、吸水した後の膨潤ゲルの固定性にも優れている吸水性複合体及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記の課題を解決するために種々研究を重ねた結果、繊維質基材上に吸水性ポリマー粒子が担持された吸水性複合体において、重合性モノマーの重合反応開始後の重合進行中の反応混合物の液滴同士を、特定の状態で結着して一体となった凝集粒状体となし、その凝集粒状体を基材上で重合を完結させることにより得られた吸水性複合体は、吸水性ポリマーの一次粒子が凝集体として基材に固定化されているため、吸水性、吸水速度に優れ、吸水膨潤ゲルの基材への固定強度も高いことを見出し本発明を完成するに至ったものである。

【0011】

即ち、本発明の要旨は、繊維質基材に吸水性ポリマー粒子が担持された吸水性複合体であって、該粒子の少なくとも一部は、ほぼその粒子形状を維持しつつ粒子同士が互いに結着した凝集粒状体を構成し、且つ凝集粒状体の構成粒子の一部が繊維質基材に付着していないことを特徴とする吸水性複合体に存する。

又、本発明の他の要旨は、吸水性ポリマーを与える重合性モノマー水溶液のレドックス系重合開始剤により重合開始した重合反応中の混合物を、気相中で液滴を形成させ、該液滴同士を気相中及び／又は繊維質基材上で、ほぼその形状を維持しつつ互いに結着した凝集粒状体となし、気相中で形成した凝集粒状体は該繊維質基材に担持させた後、該凝集粒状体の重合を繊維質基材上で完了させ凝集粒状体を繊維質基材に固定化することを特徴とする吸水性複合体の製造方法に存する。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に具体的に説明する。

〈重合性モノマー〉

本発明で使用する重合性モノマーは、吸水性ポリマーを与えるものである限り、そしてレドックス系開始剤によってその重合が開始されるものである限り、その種類を問わない。このモノマーは、水溶液として使用されるところから、水溶性のものでなければならないが、吸水性ポリマーを与えるモノマーは一般に水溶性である。

【0013】

このようなモノマーの代表例であって、しかも本発明で使用するのにも好ましいものは、脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩である。具体的には、アクリル酸またはその塩、メタクリル酸またはその塩等の不飽和モノカルボン酸またはその塩、或いはマレイン酸またはその塩、イタコン酸またはその塩等の不飽和ジカルボン酸またはその塩を例示することができ、これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

この中で好ましいのはアクリル酸またはその塩、およびメタクリル酸またはそ

の塩であり、特に好ましいのはアクリル酸またはその塩である。

【0014】

本発明における吸水性ポリマーを与える重合性モノマーとしては、上記の如く脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩が好ましいので、この重合性モノマーの水溶液としては脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩を主成分とする水溶液が好ましいものである。ここで、「脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩を主成分とする」とは、脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩が重合性モノマーの全量に対して50モル%以上、好ましくは80モル%以上含まれることを意味する。

【0015】

脂肪族不飽和カルボン酸の塩としては、水溶性の塩、たとえば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が通常用いられる。また、その中和度は、目的に応じて適宜定められるが、アクリル酸の場合には、カルボキシル基の20～90モル%がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に中和されたものが好ましい。アクリル酸モノマーの部分中和度が20モル%未満であると、生成吸水性ポリマーの吸水能が著しく低下する傾向がある。

【0016】

アクリル酸モノマーの中和には、アルカリ金属の水酸化物や重炭酸塩等または水酸化アンモニウム等が使用可能であるが、好ましいのはアルカリ金属水酸化物であり、その具体例としては水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが挙げられる。

【0017】

また、本発明においては、前記の脂肪族不飽和カルボン酸以外にこれらと共重合可能な重合性モノマー、例えば、(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、または低水溶性モノマーではあるが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸アルキルエステル類等も生成吸水性ポリマーの性能を低下させない範囲の量で共重合させても差し支えない。本明細書中「(メタ)アクリル」という用語は、「アクリル」および「メタクリル」の何れをも意味するものとする。

【0018】

なお、これらの重合性モノマーのうち吸水性ポリマーを与えるものは、脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩に対する補助成分としてではなく、「吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液」の主要モノマーとして使用することができるというまでもない。

【0019】

脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩、特にアクリル酸またはその塩は、それ自身で自己架橋ポリマーを形成することがあるが、架橋剤を併用して架橋構造を積極的に形成させることもできる。架橋剤を併用すると、生成吸水性ポリマーの吸水性能が向上するのがふつうである。架橋剤としては、前記重合性モノマーと共重合可能なジビニル化合物、例えば、N,N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート類等、ならびにカルボン酸と反応し得る2個以上の官能基を有する水溶性の化合物、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル等が好適に使用される。この中で特に好ましいのは、N,N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミドである。架橋剤の使用量は、モノマーの仕込み量に対して0.001～1重量%、好ましくは、0.01～0.5重量%である。

【0020】

上述の脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩を主成分として含む重合性モノマー水溶液の重合性モノマーの濃度は、20重量%以上、好ましくは、25重量%以上である。濃度が20重量%より少ないと適度な粘度を有する液滴の生成が難しく、ひいては重合後の吸水性ポリマーの吸水能が十分に得られないため好ましくない。上限は重合反応液の取り扱い上から80重量%程度とするのが良い。

【0021】

＜レドックス系重合開始剤＞

本発明で用いられる重合開始剤は、酸化性を示すラジカル発生剤と還元剤とを組み合わせるレドックス系をなすものであり、ある程度の水溶性を示すものでなければならない。このような酸化剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモニ

ウムや過硫酸カリウム等の過硫酸塩、 α -ブチルヒドロパーオキシドやクメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類などの過酸化物、その他、第二セリウム塩、過マンガン酸塩、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩等が挙げられるが、この中でも過酸化水素が特に好ましい。これら酸化剤の使用量は、重合性モノマーに対して0.01～10重量%、好ましくは0.1～2重量%である。

【0022】

還元剤は、前記酸化剤とレドックス系を形成しうるものであり、具体的には亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、酢酸コバルト、硫酸銅、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸またはL-アスコルビン酸アルカリ金属塩等を挙げることができる。中でも、L-アスコルビン酸またはL-アスコルビン酸アルカリ金属塩が特に好ましい。これらの還元剤の使用量は、重合性モノマーに対して0.001～10重量%、好ましくは0.01～2重量%である。

【0023】

＜重合方法＞

本発明においては、吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液、具体的には、脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩を主成分とする重合性モノマーの水溶液にレドックス系重合開始剤を配して当該モノマーの重合を開始させ、反応開始後のモノマーおよび生成ポリマーを含む重合進行中の反応混合物を気相中で液滴となし、気相中及び／又は繊維質基材上でその液滴同士を結着させて凝集粒状体となし、凝集粒状体は繊維質基材上でその重合を完結させる。従って、気相中で形成した凝集粒状体は該繊維質基材上（場合により、凝集粒状体が担持された繊維質基材）に担持させた後、また、繊維質基材上の凝集粒状体はそのまま重合を完結させる。なお、本明細書中で「繊維質基材上」とは、成形された繊維質基材の面上、基材繊維上並びに基材を構成する繊維間の空隙内面上をも包含するものである。

【0024】

このような重合方式においては、モノマー共存下にレドックス系が形成されると事実上直ちに重合が開始され、またレドックス系開始剤による重合が連鎖重合

であることに相当して所定重合率に達するまでの時間、つまりモノマー含有水溶液の粘度が所定レベルとなるまでの時間が比較的短いことに充分配慮する必要がある、重合開始後のモノマー含有水溶液が所定粘度の液滴を形成し、凝集粒状体の生成及び基材への強固な付着を生ずるよう運転条件を選ぶ必要がある。

【0025】

このような配慮の下で好ましい一つの方法は、レドックス系重合開始剤を構成する酸化剤と還元剤の一方を含む重合性モノマー水溶液からなる第1液とレドックス系重合開始剤の他方および所望により重合性モノマーを含む水溶液からなる第2液を気相中で混合することにより重合を開始させることからなる。

【0026】

具体的な手段としては、例えば、第1液および第2液をノズルから流出する液同士の間交差角度が15度以上の角度で、しかも液柱状態で衝突するようにそれぞれ別個のノズルより噴出させる方法がある。このように両液に交差角度を持たせて互いに衝突させることにより、ノズルからの流出エネルギーの一部を混合に利用するのである。それぞれのノズルから流出する第1液と第2液の間交差角度は、使用する重合性モノマーの性状、流量比等に応じ適宜選定する。例えば、液の線速度が大きければ交差角度は小さくすることができる。十分な混合の効果を得るには15度以上が必要であり、特に好ましい角度は20度以上である。第1液と第2液の衝突後に液柱ができる条件であれば（詳細後記）、角度の上限は特に制限されないが、工業的装置としては120度以下、特に好ましくは100度以下である。

【0027】

この方法では、それぞれのノズルから出る第1液と第2液の二つの液が合流して液柱が形成されるように液柱状態で衝突させることが必要である。このように液柱状態で衝突させることにより、設定した流量比で液体の混合が可能になり、重合反応が良好に行われる。第1液と第2液が粒子状になってから衝突させたのでは混合比率が設定した流量比と異なり、好ましい結果は得られにくい。また、ノズル先端間の距離は流体が液柱状態で衝突できる範囲内で自由に設定でき、ノズルの先端が接触していてもよい。ノズルの内径は、使用する重合性モノマーの

性状、目的とする吸水性複合体の形状に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは0.15～2.0 mm、更に好ましくは0.1～1.0 mmの範囲である。

【0028】

なお、この場合、第1液の温度は通常常温～約60℃、好ましくは常温～約40℃であり、また、第2液の温度も通常常温～約60℃、好ましくは、常温～約40℃である。

【0029】

このように、ノズルから噴出されたそれぞれの水溶液は、液柱状態で衝突させて両液を合体させる。合体後は液柱を形成していて、その状態がある時間保持されるが、その後この液柱は解体して液滴となる。生成した液滴は気相中で或いは基材上に落下し、そこで凝集粒状体を形成する。

【0030】

合体後に液柱を形成、保持する時間、液柱長さおよび液滴の大きさはノズル内径等の設定条件によって異なるが、一般に、保持時間は0.1～3秒、液柱長さは3～50 mm、液滴の大きさは直径約5～3000 μ mである。液滴の重合が進行し、互いに結着して適当な凝集粒状体を形成するには、液滴の大きさが特に50～1000 μ mの範囲とするのが好ましい。

【0031】

このような重合の開始および重合進行中の液滴の形成を行う場を与える気相のガスとしては、窒素、ヘリウム、炭酸ガス等の重合に不活性なものが好ましいが、空気でもよい。また、水蒸気のみを含め、ガス中の湿度には特に制限はないが、あまり湿度が低いと重合が進行する前にモノマー水溶液中の水分が蒸発してモノマーが析出し、その結果、重合速度が著しく低下、あるいは重合が途中で停止する可能性がある。ガスの温度条件は、室温以上150℃以下、望ましくは100℃以下である。ガスの流れ方向は液柱および液滴の進行方向に関して向流、並流のどちらでも良いが、液滴の気相中滞留時間を長くする場合がある場合、すなわち重合性モノマーの重合率を上げ（詳細後記）、ひいては液滴の粘度を高める必要がある場合には向流（反重力方向）の方がよい。

【0032】

重合進行中の液滴は、気相中、あるいは繊維質基材上でほぼその形状を維持しつつ互いに衝突、結着して一体となり凝集粒状体を形成するが、繊維質基材上の凝集粒状体はそのまま、また気相中で形成した凝集粒状体は繊維質基材に担持させた後、該基材上で重合を完了させ、該凝集粒状体が該基材繊維の廻りを包囲するか該基材繊維に接して該繊維質基材に固定化する。該繊維質基材に固定化された凝集粒状体の構成粒子の少なくとも一部は、ほぼその粒子形状を維持しつつ互いに接合した凝集粒状体を構成しており、且つ凝集粒状体の構成粒子の一部は繊維質基材に付着していない構造となっている。

【0033】

重合進行中の液滴が気相中或いは基材上に接して凝集粒状体を形成する時点での重合率は、3～97%、好ましくは20～97%、さらに好ましくは50～95%であるように諸条件を設定する。この重合率が余り低い場合には、気相中で液滴同士が衝突しても凝集粒状体とはならず一体化して大粒子となったり、基材上に液滴が落下した時に液が基材上に広がったり或いは吸収ないし含浸されたりして凝集粒状体の形状で基材に付着させることが不可能になる。また、余り高い場合には、基材との接着力が発現せず、基材と吸水性ポリマーとの固定性が悪くなる。

【0034】

重合率および凝集粒状体形成は、ノズルから流出する第1液と第2液との交差角度、ノズルの径、重合開始剤の種類および量、ノズルと基材との距離、気相の温度および湿度、ノズルの本数および配置、ノズルと基材との相対位置ないし距離により液同士の衝突確率を上げたり、気相中での重合進行度を調整してコントロールすることが可能である。2本の対向するノズルを使用する以外の方法も可能であって、そのような場合の例として2本のノズルの先端位置を揃えた結束式ノズル、一方のノズルが他方のノズルに内挿されている二重式ノズル等が挙げられる。

【0035】

ノズルから噴出させたそれぞれの液の成分は液柱状態で衝突混合した後に液滴

を形成し、液滴は基材に落下する間或いは基材上で重合が進行して凝集体となり、基材上において重合の最終段階が進行するが、この重合の一部または全部を更に進行させる目的で加熱処理、紫外線ないし電子線照射処理を施してもよい。重合終了の目安は、残存モノマーが2000ppm以下、好ましくは1000ppm以下である。

また、吸水性能を向上させる目的で基材上の吸水性ポリマーの表面を架橋剤により架橋させることも可能である。

【0036】

〈繊維質基材〉

上記の重合進行中の反応混合物の液滴ないしは凝集粒状体を付着させるべき繊維質基材としては、「成形した」繊維質基材が好ましい。成形した繊維質基材とは、具体的には繊維をゆるく成形したパッド、カーディングまたはエア・レイニングしたウェブ、ティシュペーパー、木綿ガーゼのような織布、メリアス地または不織布であって、特定の形状を有するものである。「成形した」繊維質基材とは、その繊維質基材を用品の中に組み込むために、切断、接合、造形等が必要になることはあるが、ウェブ形成作業は更に施す必要がないものを意味する。

【0037】

基材を構成する繊維は、それが吸水性物品用であるところから、木材パルプ、レーヨン、木綿、再生セルロースその他のセルロース系繊維のような親水性繊維が好ましく、また本発明の利益を最も良く享受するものであって、このような親水性繊維を主成分とするものが本発明での特に好ましい基材である。その他にも、ポリエステル系繊維を主成分とした繊維質基材を使用することも好ましく、また他の種類の非親水性の繊維、例えば、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリスチレン系、ポリアミド系、ポリビニルアルコール系、ポリ塩化ビニル系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリアクリロニトリル系、ポリ尿素系、ポリウレタン系、ポリフルオロエチレン系、ポリシアン化ビニリデン系繊維を主成分とした繊維質基材を使用することも可能である。

【0038】

〈吸水性複合体の製造〉

吸水性複合体の実際の製造方法の一例を例示すると下記のとおりである。すなわち、前記繊維質基材のシートをベルトコンベアーで移送しつつ、上方から、重合性モノマー水溶液の重合が開始された重合進行中の反応混合物の液柱を落下させ、生成した液滴同士が気相中或いは繊維質基材シート上で結着して一体となった凝集粒状体を、気相中で生成した凝集体を該基材シート上に担持させてから所定時間を経過させ、重合を完了させる。生成した吸水性ポリマーは水分を含んでいるから、水分除去のため乾燥処理をして、吸水性複合体の原反を得る。これを所定の形、大きさに切断し、吸水性複合体として製品化される。

【0039】

〈吸水性複合体〉

このようにして得られた吸水性複合体は、吸水性ポリマーが凝集粒状体となり、凝集粒状体の少なくとも一部が、基材繊維の廻りを包囲するか基材繊維に接して繊維質基材に固定化され基材上に担持されている。従って、吸水前はもとより、吸水してゲル状態となった後も該ポリマーが繊維質基材にしっかりと固定化されており、更には、凝集粒状体は凝集している構成一次粒子同士の接合面は一体化して接着界面がないため、吸水して膨潤した後も単粒子に戻りにくく吸収体としての形態保持性にすぐれている。このような本発明吸水性複合体の特徴である吸水性ポリマーの吸水後の脱落が少ないことは、後述の吸水性ポリマーの繊維質基材への担持強度を示す担持率から明らかである。

【0040】

また、吸水性ポリマーが凝集粒状体となり、その構成一次粒子の一部は基材繊維に付着していないため、該ポリマーが基材繊維から受ける拘束が小さいのでポリマーが吸水して膨潤する際に繊維から受ける膨潤阻害が低減でき吸水能の優れた吸水性複合体が得られるという特徴を有する。

【0041】

吸水性ポリマーが凝集粒状体となっている比率は、全ポリマーに対し重量比で、30%以上、好ましくは、50%以上、更に好ましくは80%以上である。この比率が大きいほど吸収性複合体としての性能が良い。

【0042】

また、凝集粒状体の粒子径は、約100～3,000 μ mである。粒子径が3000 μ mより大きいと吸水性ポリマーの性能が充分発現しない。一方、100 μ mより小さいと吸水性ポリマー粒子の基材への接着力が不充分である。

【0043】

本発明による吸水性複合体は、後記実施例（及び比較例）に記載の生理食塩水吸水能及び吸収速度試験から明らかなように、吸水能および吸水速度の点においても満足すべき性能を有している。

本発明によれば、吸水能は一般に20（倍）以上、通常は30（倍）以上であり、35（倍）以上もしばしばみられる。

また、吸水速度は、一般に15g/5分以上、通常20g/5分以上であり、25g/5分以上もしばしばみられる。

【0044】

更に、本発明による吸水性複合体は、残留未反応モノマーの量が少ないという点でも満足すべきものである。本発明によれば残留未反応モノマー濃度は、一般に500ppm以下、通常は300ppm以下であり、100ppm以下もしばしばみられる。

【0045】

【実施例】

本発明を下記の実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例により限定されるものではない。

なお、これらの例における吸水後の吸水性ポリマーの繊維質基材への担持強度、生理食塩水吸水能、吸水速度、残留未反応重合性モノマー量は、以下の定義に従って実施したものである。

【0046】

（1）吸水性ポリマーの繊維質基材への担持強度

吸水性複合体の60mm×300mm（厚さ：0.5～20mm）のシート状の試料を生理食塩水で飽和吸水させたのち、ストーンテーブル上に置き、この試料上で直径105mm、幅60mm、重さ4kgのローラーを10cm/秒の速

さで5往復させたときに、試料から脱落した吸水性ポリマーの乾燥後の重量を秤量して、下式で表した担持率で評価した。担持率が60%以上のものは、実用上の担持強度を有し、60%以上のものが好ましく、更に70%以上のものがより好ましい。

【0047】

【数1】

$$A(\%) = [(W_0 - w) / W_0] \times 100$$

式中、 W_0 は試料中の乾燥時の吸水性ポリマーの重量(g)、 w は脱落した吸水性ポリマーの乾燥重量(g)を示す。

【0048】

(2) 生理食塩水吸水能

300mlのビーカーに吸水性複合体を約1.0gおよび濃度0.9%の生理食塩水約200gをそれぞれ秤量して入れてから、約4時間放置して生理食塩水によってポリマーを十分に膨潤させる。次いで、100メッシュ篩で水切りをした後、下記式に従って生理食塩水吸水能を算出する。(なお、下式から明らかのように、吸水能、吸水速度は、担持されている吸水性ポリマーについてのそれである)。

【0049】

【数2】

$$\text{生理食塩水吸水能} = \frac{\begin{array}{c} \text{吸水後の吸水性} \\ \text{複合体の重量(g)} \end{array} - \begin{array}{c} \text{吸水後の基材} \\ \text{単体の重量(g)} \end{array}}{\begin{array}{c} \text{吸水性複合体に担持されている} \\ \text{吸水性ポリマーの重量(g)} \end{array}}$$

【0050】

(3) 吸水速度

300mlのビーカーに吸水性複合体を約1.0gおよび濃度0.9%の生理

食塩水約 200 g をそれぞれ秤量して入れてから、5 分間放置して生理食塩水によってポリマーを膨潤させる。次いで、100 メッシュ篩で水切りをした後、上記式に従って生理食塩水吸水能を算出し、これを吸水速度とする。

【0051】

(4) 残留未反応重合性単量体濃度

吸水性複合体 0.5 g を精秤し、これを 2 リットルビーカー中のイオン交換水 1 リットルに添加し、約 10 時間攪拌下に充分膨潤させる。膨潤後のポリマーゲルを 200 メッシュ篩で濾別し、濾過液を高速液体クロマトグラフィーにて分析する。別に既知の濃度を示す単量体標準液を作り、これにより検量線を作って絶対濃度を求める。

【0052】

実施例 1

80 重量%のアクリル酸水溶液 125 重量部に、48.5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 57.3 重量部、水 6.4 重量部、架橋剤 (N,N'-メチレンビスアクリルアミド) 0.15 重量部と更に酸化剤として 30 重量%の過酸化水素水溶液 5.0 重量部を加えて溶液 A を調製した。溶液 A のモノマー濃度は 60 重量%、中和度は 50 モル%であった。

【0053】

これとは別に 80 重量%のアクリル酸水溶液 125 重量部に、48.5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 57.3 重量部、水 9.9 重量部、架橋剤 (N,N'-メチレンビスアクリルアミド) 0.15 重量部と更に還元剤として L-アスコルビン酸 1.5 重量部を加えて溶液 B を調製した。溶液 B のモノマー濃度、中和度は溶液 A と同様であった。

【0054】

図 1 に示した構造の内径 0.13 mm の 2 本のノズルが対になり、ノズルから流出する溶液 A、B の交差角度が 30 度、ノズル先端の距離が 4 mm に調節した対向 2 本ノズルが 1 cm 間隔に 5 対配置されたノズルに、一方のノズルより前記 A 液、対向側の一方のノズルより前記 B 液をそれぞれ液温 40℃ に加温し、それぞれ流速 5 ml/秒となるようにポンプで供給した。

【0055】

A液及びB液はそれぞれのノズル対のノズルを出たところで合流し、それぞれ約10mmほど液柱を形成した後、液滴となって重合が進行しながら気相中（空气中、温度50℃）を落下し、液滴の一部は気相中で衝突し凝集粒状体を形成し、ノズルの先端より下方3mに設置したポリエステル製不織布基材（目付量：30g/m²）上に落下し、該基材上で重合を完了させた。また、同時に液滴の一部は該基材上に落下し、基材上で凝集凝集体を形成後、該基材上で重合を完了させた。このようにして吸水性ポリマーは該基材上に担持された。担持されたポリマーの含水率が5%になるまで乾燥し、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体Aを得た。この吸水性複合体の吸水性能を評価した結果は表1に示す通りであった。

また、吸水性複合体Aの光学顕微鏡写真を図2及び図3に示す。写真中のスケールは、それぞれ1.5mm、750μmである。

【0056】

実施例2

実施例1において、溶液Aを80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化カリウム80.4重量部、水2.0重量部、架橋剤（N,N'-メチレンビスアクリルアミド）0.15重量部と更に酸化剤として30重量%の過酸化水素水溶液5.0重量部を加えて調製し、溶液Bを80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化カリウム80.4重量部、水5.5重量部、架橋剤（N,N'-メチレンビスアクリルアミド）0.15重量部と更に還元剤としてL-アスコルビン酸1.5重量部を加えて調製した以外は実施例1と同様の操作を行い吸水性複合体Bを得た。この吸水性複合体の吸水性能評価結果は表1に示す通りであった。

【0057】

実施例3

実施例1においてポリエステル製不織布基材に代えてポリプロピレン／ポリエチレン製不織布基材（目付量：100g/m²）を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、吸水性複合体Cを得た。この吸水性複合体の吸水性能評価結果

は表1に示す通りであった。

【0058】

実施例4

実施例1においてポリエステル製不織布基材に代えてレーヨン製不織布基材（目付量： 50 g/m^2 ）を用いた以外は実施例1と同様な操作を行って、吸水性複合体Dを得た。この吸水性複合体の吸水性能評価結果は表1に示す通りであった。

【0059】

実施例5

実施例1において乾燥前の吸水性複合体A（ポリマーの含水率：20%）に 1000 mJ/cm^2 の紫外線を照射した後、担持されたポリマーの含水率が5%になるまで乾燥した以外は実施例1と同様な操作を行って、吸水性複合体Eを得た。この吸水性複合体の吸水性能評価結果は表1に示す通りであった。

【0060】

実施例6

実施例1において使用したA液及びB液を使用し、図1に示した構造の内径0.20mmの2本ノズルが対になり、ノズルから流出する溶液A、Bの交差角度が30度、ノズル先端の距離が4mmに調節した対向2本ノズルが1cm間隔に5対配置されたノズルに一方のノズルより前記A液、対向側の一方のノズルより前記B液をそれぞれ液温40℃に加温し、それぞれ5m/秒となるようにポンプで供給した以外は実施例1と同様な操作を行って、吸収性複合体Fを得た。この吸水性複合体の吸水性能評価結果は表1に示す通りであった。

【0061】

実施例7

実施例1において溶液Aを80重量%のアクリル酸水溶液100重量部に、無水マレイン酸27.4重量部、48.5重量%の水酸化ナトリウム68.9重量部、水18.0重量部、架橋剤（N,N'-メチレンビスアクリルアミド）0.15重量部と酸化剤として30重量%の過酸化水素水溶液5.0重量部を調製し、溶液Bを80重量%のアクリル酸水溶液100重量部に、無水マレイン酸27

、4重量部、48.5重量%の水酸化ナトリウム68.9重量部、水21.5重量部、架橋剤（N,N'-メチレンビスアクリルアミド）0.15重量部と還元剤としてL-アスコルビン酸1.5重量部を加えて調製した以外は実施例1と同様の操作を行って、吸収性複合体Gを得た。この吸水性複合体の吸水性能評価結果は表1に示す通りであった。

【0062】

実施例8

実施例1において得られた吸水性複合体Aに5%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液をスプレーノズルにて散布し、ポリマーに含浸させた後、ポリマーの含水率が5%になるまで乾燥した以外は、実施例1と同様の操作を行って、吸水性複合体Hを得た。この吸水性複合体の吸水性能評価結果は表1に示す通りであった。

【0063】

実施例9

実施例1においてポリマー担持量を 100 g/m^2 がに变えた以外は、実施例1と同様の操作を行って、吸収性複合体Iを得た。この吸水性複合体の吸水性能評価結果は表1に示す通りであった。

【0064】

比較例1

実施例1で調製した溶液Aを液温 40°C に加温し、内径0.13mmのノズルを使用して、流速5m/秒になるようにポンプで供給した。

溶液Aはノズル先端から、液柱を形成した後、液滴となって気相中（空气中、 50°C ）を落下した。この液滴をノズルの先端より下方3mに設置したポリエステル製不織布基材（目付量： 30 g/m^2 ）上に受け、更に、実施例1で調製した溶液Bを溶液Aと同じ操作で散布した。

【0065】

基材上で溶液Aと溶液Bが反応し、重合が進行して吸水性ポリマーが形成された。これを含水率が5%になるまで乾燥して、ポリマー担持量として 200 g/m^2 が施された吸水性複合体Jを得た。この吸水性複合体の吸水性能評価結果は

表 1 に示す通りであった。

また、吸水性複合体 J の光学顕微鏡写真を図 4 に示す。写真中のスケールは 1 . 5 mm である。

【0066】

比較例 2

実施例 1 においてポリエステル製不織布基材をノズルの先端より下方 20 cm に置いた以外は実施例 1 と同様の操作を行ったところ、基材上で重合が進行し凝集粒状体が形成しないままの吸水性複合体 L を得た。この吸水性複合体の吸水性能評価結果は表 1 に示す通りであった。

【0067】

比較例 3

実施例 1 においてポリエステル製不織布基材をノズルの先端より下方 5 m に置いた以外は実施例 1 と同様の操作を行ったところ、基材上にほぼ重合の完了した凝集粒状体が落下した吸水性複合体 M を得た。この吸水性複合体の吸水性能評価結果は表 1 に示す通りであった。

【0068】

【表1】

表1

| 実施例／比較例 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|
| 吸水性複合体 | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | L | M |
| ポリマーが凝集粒状 体となっている比率 (%) | 85 | 80 | 85 | 83 | 86 | 79 | 75 | 86 | 72 | 3 | 8 | 68 |
| 凝集粒状体の平均粒 径 (μm) | 550 | 600 | 500 | 520 | 530 | 750 | 460 | 550 | 460 | 粒子形 成小 | 粒子形 成小 | 450 |
| 生理食塩水吸水能 (g/g) | 40 | 35 | 37 | 41 | 38 | 34 | 30 | 37 | 43 | 20 | 22 | 44 |
| 吸水速度 (g/g) | 30 | 27 | 26 | 29 | 32 | 25 | 20 | 32 | 34 | 10 | 11 | 35 |
| 残留未反応重合性単 量体濃度 (ppm) | 150 | 170 | 140 | 160 | 60 | 180 | 190 | 130 | 180 | 2000 | 350 | 90 |
| 吸水性ポリマーの機 維質基材への担持強 度 (%) | 80 | 78 | 75 | 83 | 83 | 82 | 74 | 82 | 84 | 92 | 87 | 15 |

【0069】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、高吸水性ポリマーの大部分が適度な凝集粒状体となつて、繊維質基材に安定性よく固定化されており、しかも、吸水した後の膨潤ゲルの固定性にも優れている。また、吸水性に優れ、吸水速度が大きく、残存モノマーが少ない吸水性複合体を簡便に且つ安価に製造することができることは、工業上極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法を実施するためのノズル構造の一例及び本発明の一実施態様を示す図である。

【図2】 本発明実施例1の吸水性複合体の一部を示す光学顕微鏡写真である。

【図3】 本発明実施例1の吸水性複合体の一部の拡大図を示す光学顕微鏡写真である。

【図4】 比較例1の吸水性複合体の一部の拡大図を示す光学顕微鏡写真である。

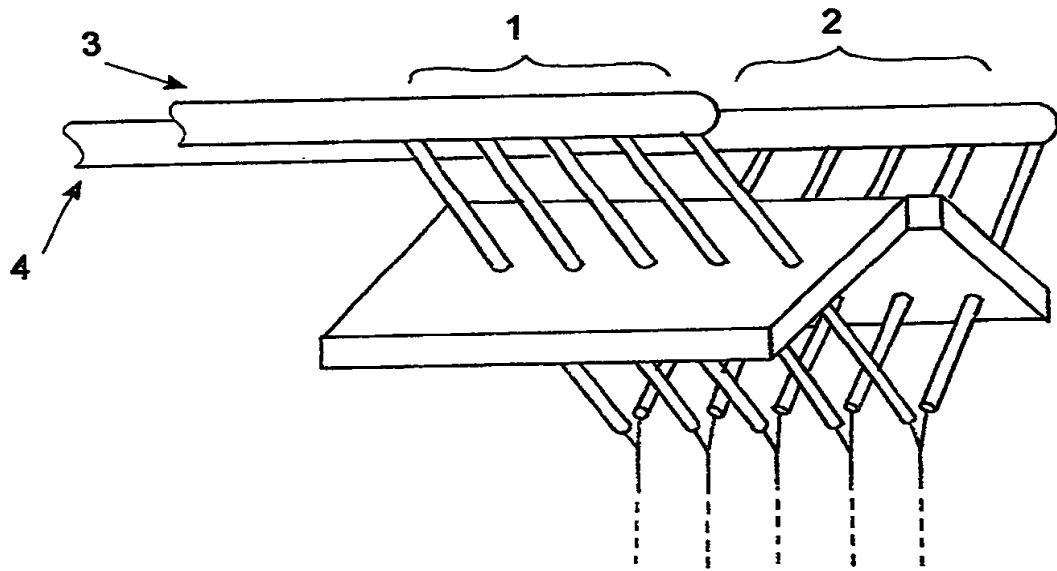
【符号の説明】

- 1 第1液用ノズル
- 2 第2液用ノズル
- 3 A液
- 4 B液

【書類名】

図面

【図 1】



特平10-330283

【図2】

図面代用写真



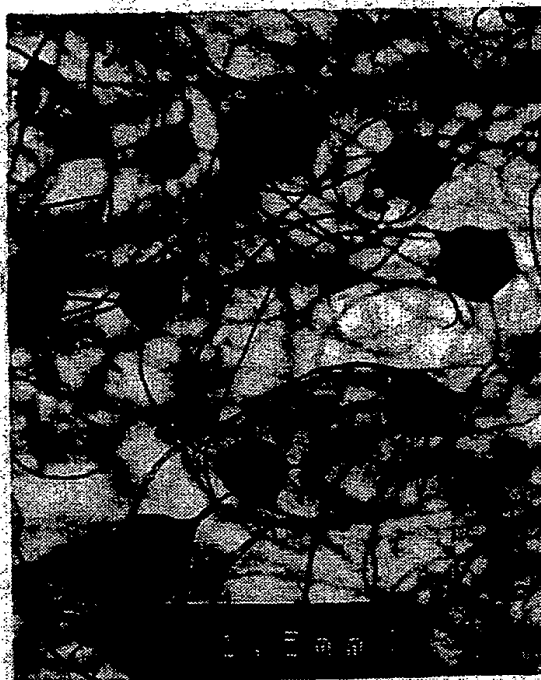
【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 吸水性能に優れ、高吸水性ポリマーが繊維質基材に安定性良く固定され、吸水膨潤ゲルの固定性にも優れた吸水性複合体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 繊維質基材に吸水性ポリマー粒子が担持されており、該粒子の一部は、ほぼその粒子形状を維持しつつ互いに結着した凝集粒状体を構成し、且つ凝集粒状体の構成粒子の一部が繊維質基材に付着していない吸水性複合体、及び吸水性ポリマーを与える重合性モノマー水溶液のレドックス系重合開始剤により重合開始した反応混合物を、気相中で液滴を形成させ、該液滴同士を気相中及び／又は繊維質基材上で互いに結着した凝集粒状体となし、気相中で形成した凝集粒状体を該繊維質基材に担持させた後、凝集粒状体の重合を繊維質基材上で完了させ凝集粒状体を繊維質基材に固定化するその製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
 【識別番号】 000005968
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社
 【代理人】 申請人
 【識別番号】 100068065
 【住所又は居所】 東京都荒川区西日暮里六丁目53番3号 藤井ビル
 301号
 【氏名又は名称】 長谷川 一
 【代理人】 申請人
 【識別番号】 100077436
 【住所又は居所】 東京都荒川区西日暮里六丁目53番3号 藤井ビル
 301号
 【氏名又は名称】 松田 寿美子
 【代理人】 申請人
 【識別番号】 100077078
 【住所又は居所】 東京都荒川区西日暮里6-53-3 藤井ビル30
 1号 志成特許事務所
 【氏名又は名称】 近藤 久美

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

| | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1994年10月20日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 |
| 氏 名 | 三菱化学株式会社 |